

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88118711.6

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C01B 3/38**

22 Anmeldetag: 10.11.88

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert  
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

30 Priorität: 03.02.88 DE 3803082

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.08.89 Patentblatt 89/32

64 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR IT NL

71 Anmelder: Uhde GmbH  
Friedrich-Uhde-Strasse 15  
D-4600 Dortmund 1(DE)

72 Erfinder: Herbort, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.  
Unnaer Strasse 65b  
D-5758 Fröndenberg(DE)  
Erfinder: Peters, Claus, Dipl.-Ing.  
Am Hülsenbusch 70  
D-4630 Bochum(DE)  
Erfinder: Heun, Reinhard, Dipl.-Ing.  
Siedlerstrasse 28  
D-5804 Herdecke(DE)

74 Vertreter: Patentanwälte Meinke und  
Dabringhaus Dipl.-Ing. J. Meinke Dipl.-Ing. W.  
Dabringhaus  
Westenhellweg 67  
D-4600 Dortmund 1(DE)

54 **Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Synthesegasen.**

57 Mit einem mehrstufigen Verfahren zur Erzeugung von H<sub>2</sub>- und CO-haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen (1), bei dem (a) die Einsatzstoffe (1) zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung (6) (6'), (b) anschließend einer partiellen Oxidation (12) mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes (13) und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung (10) unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch (7) zwischen dem die zweite Reformierung (10) verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird, soll eine Lösung geschaffen werden, mit der insbesondere in spezifisch kleinerem umbauten Raum energetisch optimale Werte erreichbar sind, wobei die Ausbeute des Verfahrens den herkömmlichen Verfahrensweisen in nichts nachsteht.

EP 0 326 662 A1

Dies wird dadurch erreicht, daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß

das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

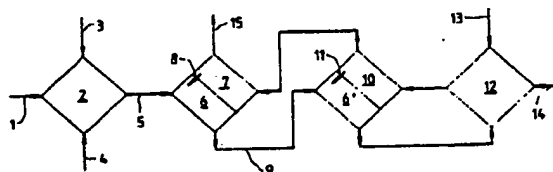


Fig. 1

## Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H<sub>2</sub>- und CO-haltigen Synthesegasen

Die Erfindung richtet sich auf ein mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von H<sub>2</sub>- und CO-haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch zwischen dem die zweite Reformierung verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird.

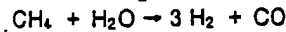
Reaktoren, die derartige Verfahrensweisen möglich machen, zeigen z.B. US-PS 4 650 651 oder 3 549 335 oder die EP-A-0 242 199. Bei der US-PS 4 650 651 wird in den Reaktor von unten das kohlenwasserstoffhaltige Einsatzgas eingebracht, es durchströmt einen Primärreformer, wird dann über ein Zentralrohr in die Spitze eines Sekundärreformers in einen Reaktionsraum verbracht, reagiert dort z.B. mit eingebrachter Luft, durchströmt nach unten den Sekundärreformer und umströmt auf seinem weiteren Weg nach unten den Primärreformer, um dann den Reaktor zu verlassen. Die Temperaturbereiche sind dabei so gewählt, daß die Temperaturen nach Verlassen der zweiten Reformierung noch vergleichsweise hoch sind, die Temperaturen liegen im Bereich zwischen 900 bis über 1100 °C, dieser Wärmeinhalt wird dann beim Umströmen des Primärreformers wenigstens teilweise abgegeben. Diese hohen Temperaturen werden im wesentlichen deswegen eingehalten, weil sie für die Einstellung des Restmethangehaltes des Produktgases als bestimmt angesehen werden und um eine Rückbildung von Methan bei einer Kühlung der Spaltprodukte am Katalysator zu verhindern.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der insbesondere in spezifisch kleinerem umbauten Raum energetisch optimale Werte erreichbar sind, wobei die Ausbeute des Verfahrens den herkömmlichen Verfahrensweisen in nichts nachsteht.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

Es hat sich gezeigt, daß die Aufrechterhaltung der in der Literatur beschriebenen hohen Temperaturen in bzw. bis hinter den Sekundärkatalysator keinesfalls notwendig ist, vielmehr können durch

eine gezielte Kühlung des Katalysatorbettes die Reformierungsreaktionen beeinflusst werden, z.B.:



Mit der Erfindung werden eine Reihe von zusätzlichen Vorteilen erzielt, so kann das erforderliche Gesamtvolumen eines entsprechenden Reaktors verringert werden, durch niedrige Temperaturen können günstigere Werkstoffe eingesetzt werden und dgl. mehr.

In Ausgestaltung sieht die Erfindung vor, daß die sekundäre endotherme Dampfreformierung und die zusätzliche Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator im wesentlichen gleichzeitig durchgeführt werden, wobei in weiterer Ausgestaltung vorgesehen sein kann, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens einer derjenigen Medienströme herangezogen wird, der der partiellen Oxidationsstufe zugeführt wird.

Beide oben genannten Maßnahmen führen zur Optimierung des Verfahrens, insbesondere aber zu der Möglichkeit, besonders kleine Reaktoren bauen zu können, da hier ansonsten im Stand der Technik separat vorgesehene Räume durch die gemischte Nutzung innerhalb einer Stufe entfallen oder sich im Volumen verringern. Auch kann das Katalysatorvolumen reduziert werden.

Die Erfindung sieht auch vor, daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens ein Teil des den Primärkatalysator durchströmenden Mediums herangezogen wird.

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator derart vorgenommen wird, daß die Austrittstemperatur des Produktgases wenigstens 50 °C, vorzugsweise 100 - 250 °C, unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur für das Methangleichgewicht des austretenden Gases liegt.

Der oben bereits angegebene Gleichgewichtstemperaturbereich zwischen etwa 900 °C bis 1100 °C wird somit ganz erheblich unterschritten, was zu den bereits genannten Vorteilen, insbesondere auf der Werkstoffseite führt.

In weiterer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist vorgesehen, daß ein Teil des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases unter Umgehung der ersten katalytischen Reformierstufe direkt der Oxidationsstufe zugeführt wird, wobei vorgesehen sein kann, daß das den Primärkatalysator durchströmende Gas einerseits und das der Oxidationsstufe direkt zugeführte Medium andererseits unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

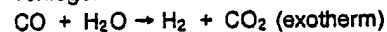
Zur weiteren Beeinflussung des Verfahrens, insbesondere zur Produktgassteuerung, womit des-

sen Zusammensetzung und Qualität gemeint ist, sieht die Erfindung auch vor, daß das dem System zugeführte CO<sub>2</sub> dem Produktgas selbst und/oder einer davon getrennten CO<sub>2</sub>-Quelle entnommen wird und/oder daß wenigstens ein Teilstrom des der Oxidationsstufe zugeführten Oxidationsmittels zur Kühlung des den Sekundärkatalysator durchströmenden Gases herangezogen wird.

Zur weiteren Optimierung der Gaszusammensetzung kann vorgesehen sein, daß im Bereich des Sekundärkatalysators unterschiedliche Katalysatorarten und/oder unterschiedliche Porösität und/oder Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten im Katalysator vorgesehen werden.

Erkennbar ist es durch die Erfindung möglich, den Wärmeaustauscher mit dem Gas in der primären Reformierungszone parallel zur Sekundärreformierung ablaufen zu lassen, wobei der Wärmeaustausch teilweise auf deutlich höherem Temperaturniveau und bei besseren Temperaturdifferenzen durchgeführt werden kann, verglichen mit der bekannten Prozeßführung, bei der der Wärmeaustausch erst nach Gasaustritt aus dem Sekundärkatalysator beginnt.

Je nach Wahl der Katalysatorparameter kann neben den bekannten Reformierungsreaktionen auch eine ausgeprägte Konvertierungsteilreaktion vorliegen:



Erkennbar wird durch den Wärmeaustausch zwischen Sekundärkatalysator und Primärreformierung die Primärreformierung bei höherem Temperaturniveau geführt und damit verbessert.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert, diese zeigt in

Fig. 1 ein Verfahrensablauf in schematischer Darstellung,

Fig. 2 eine abgewandelte Prozeßführung sowie in

Fig. 3 einen vereinfachten Schnitt durch einen Reaktor.

Bezugnehmend auf Fig. 1 wird von links bei 1 Kohlenwasserstoffhaltiges Medium dem Prozeß zugeführt, wobei mit dem Bezugszeichen 2 ein Mischer und/oder Befeuchter angedeutet ist. Über eine Leitung 3 wird Wasser, z.B. in Dampfform, zugeführt, von unten über die Leitung 4 kann, wenn dies nützlich sein sollte, N<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> zugeführt werden.

Das Medium wird dann über 5 einem Primärreformer 6 zugeführt, der im Wärmeaustausch mit einem Wärmeaustauscherteil 7 steht, was durch den kleinen Pfeil 8 angedeutet ist.

Im dargestellten Beispiel ist der Primärreformer in zwei Teilbereichen oder Zonen dargestellt, die mit 9 bezeichnete Verbindungsleitung ist symbolischer Natur und verbindet den ersten Teil des

Primärreformers 6 mit dem zweiten Teil 6', der im Wärmeaustausch mit einer Sekundärreformierung 10 steht. Dieser Wärmeaustausch ist auch durch einen kleinen Pfeil, mit 11 bezeichnet, angedeutet.

Das den Primärreformer verlassende Medium wird einer partiellen Oxidation im Anlageteil 12 zugeführt, wobei in Fig. 1 von oben ein Oxidationsmittel über die Leitung 13 zugeführt wird, etwa O<sub>2</sub>. Es kann sich hierbei aber auch zusätzlich um andere zuzuführende Medien handeln, etwa N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O. Über eine Leitung 14 kann alternativ ein sekundärer kohlenwasserstoffhaltiger Teilstrom dem Prozeß zugeführt werden.

Es war schon erwähnt worden, daß das Medium dem Sekundärreformer 10 zugeführt wird, und zwar nach Verlassen der partiellen Oxidationsstufe 12. Das Produktgas tritt dann in den Wärmeaustausch über den Wärmeaustauscherteil 7 mit der ersten Stufe des Primärreformers 6 und verläßt zur weiteren Behandlung den Prozeß, was durch den Pfeil 15 angedeutet ist.

Nachfolgend seien einige typische Verfahrensdaten angegeben:

#### Typische Verfahrensdaten: (bevorzugt)

- Druck 0 - 100 bar (40-50)
- Temperatur des primär eintretenden KWST/Dampfgemisches 250 - 550 °C (330-370)
- Temperatur des aus dem Primärteil austretenden Gases 650 - 850 °C (720-750)
- Wasserdampf/Kohlenstoff Verhältnis am Eintritt in den Primärteil 1,6 - 4 (molar) (2,2-2,7)
- Sekundäre KWST-Einsatzmenge bezogen auf die gesamte Einsatzmenge 0 - 50 %
- Temperatur des sekundären KWST Einsatzgases 300 - 430 °C
- Temperatur des sauerstoffhaltigen Gases 50 - 800 °C
- Sauerstoff/Gesamtkohlenstoff-Verhältnis 0,3 - 0,55 (molar)
- Temperatur am Ausgang der partiellen Oxidation 950 - 1180 °C (1050-1080)
- Methangehalt am Eintritt in den sekundären Katalysator 3 - 10 % Vol (trockenes Gas) (5-7)
- Temperatur am Austritt aus Sekundärkatalysator 650 - 850 °C (680 - 750 °C)
- Methangehalt am Austritt aus Sekundärkatalysator 0,1 - 2,5 % Vol (trockenes Gas)
- Temperatur Austritt WAT - Strecke (Reaktor) 300 - 550 °C (420-450)

#### Typische Gasqualitäten:

- H<sub>2</sub>/CO Verhältnis 1 : 1 - 6 : 1

#### Katalysatoren:

a) erste Dampfreformierungsstufe

- Nickelkatalysatoren auf Aluminiumoxidträger, (z.B.) oder
- bereichsweise Nickelkatalysatoren auf Zinkoxidbasis, um den Reaktionsbeginn zu tieferen Temperaturen hin zu verlagern (das verbessert den Wärmeübergang)

b) zweite Dampfreformierungsstufe

- Katalysatoren auf Basis Nickel oder Platin oder Rhodium oder evtl. Lithium oder Paladium bevorzugt auf Aluminiumoxidträgern.

Fig. 2 zeigt die Möglichkeit einer Verfahrensführung, die in Fig. 1 mit 13 und 14 bezeichneten Teilströme mit vorzuwärmen. Soweit gleiche Verhältnisse wie in Fig. 1 vorliegen, benutzt Fig. 2 die gleichen Ziffern, die Teilströme 13 und 14 sind lediglich mit 13a und 14a bezeichnet.

Die Einführung von  $\text{CO}_2$  in den Prozeß kann dann besonders nützlich sein, wenn das Synthesegas ein geringes  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis aufweisen soll, z.B. für die Synthese von Alkoholen oder für die Synthese von leichteren bis mittleren Kohlenwasserstoffen.

In Fig. 3 ist eine mögliche Bauart eines Reaktors dargestellt, wobei die in Fig. 1 bzw. 2 benutzten Bezugszeichen dort soweit wie möglich ebenfalls mit verwendet worden sind unter Hinzufügung des Buchstabens "b".

## Ansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von  $\text{H}_2$  - und  $\text{CO}$ -haltigen Synthesegasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen, bei dem (a) die Einsatzstoffe zunächst einer katalytischen Primärdampfreformierung, (b) anschließend einer partiellen Oxidation mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Zusatzstoffes und (c) anschließend einer weiteren endothermen katalytischen Dampfreformierung unterworfen werden und (d) wobei nachfolgend ein Wärmeaustausch zwischen dem die zweite Reformierung verlassenden und wenigstens teilweise dem den Primärkatalysator durchströmenden Gas durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kühlung im Sekundärkatalysator derart durchgeführt wird, daß das den Sekundärkatalysator verlassende Gas eine Temperatur aufweist, die unterhalb der Temperatur des thermodynamischen Methangleichgewichtes des austretenden Gases liegt.

2. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundäre endotherme Dampfreformierung und die zusätzliche Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator im wesentlichen gleichzeitig durchgeführt wird.

3. Mehrstufiges Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens einer derjenigen Medienströme herangezogen wird, der der partiellen Oxidationsstufe zugeführt wird.

4. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator wenigstens ein Teil des den Primärkatalysator durchströmenden Mediums herangezogen wird.

5. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß die Kühlung des Gases am Sekundärkatalysator derart vorgenommen wird, daß die Austrittstemperatur des Produktgases wenigstens  $50^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $100 - 250^\circ\text{C}$ , unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur für das Methangleichgewicht des austretenden Gases liegt.

6. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß ein Teil des kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgases unter Umgehung der ersten katalytischen Reformierstufe direkt der Oxidationsstufe zugeführt wird.

7. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß das den Primärkatalysator durchströmende Gas einerseits und das der Oxidationsstufe direkt zugeführte Medium andererseits unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

8. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Produktgassteuerung das dem System zugeführte  $\text{CO}_2$  dem Produktgas selbst und/oder einer davon getrennten  $\text{CO}_2$ -Quelle entnommen wird.

9. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß wenigstens ein Teilstrom des der Oxidationsstufe zugeführten Oxidationsmittels zur Kühlung des den Sekundärkatalysator beströmenden Gases herangezogen wird.

10. Mehrstufiges Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Optimierung der Gaszusammensetzung im Bereich des Sekundärkatalysators unterschiedliche Katalysatorarten und/oder unterschiedlich Porösität und/oder Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten im Katalysator vorgesehen werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

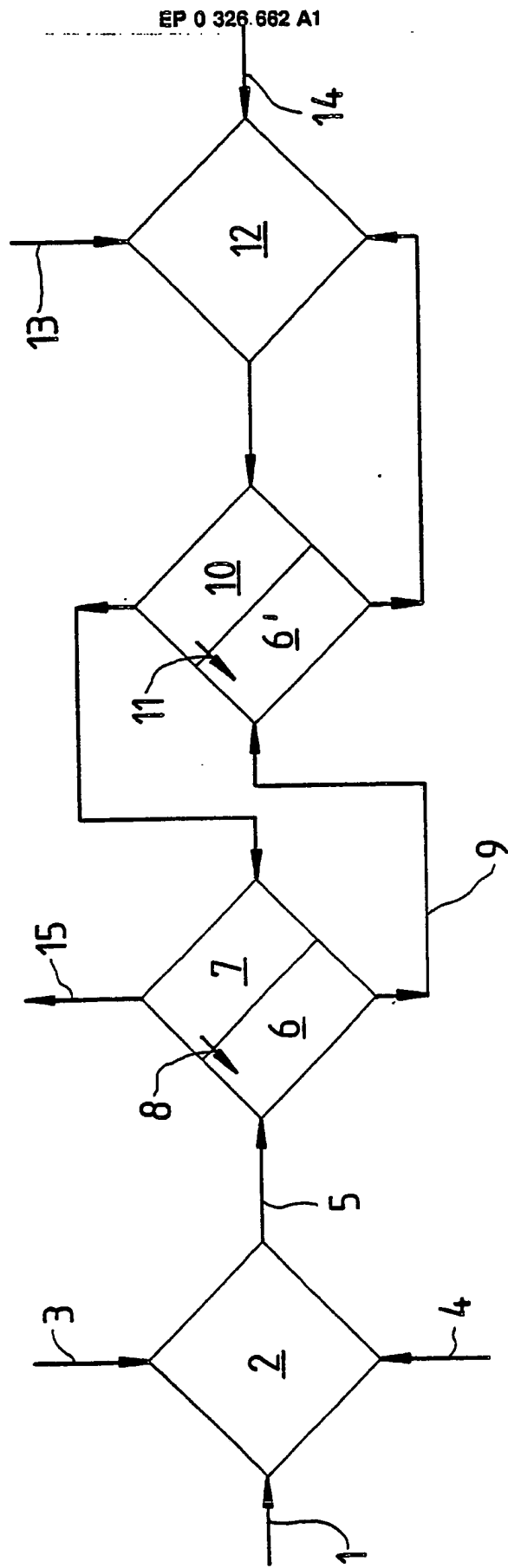


Fig.1

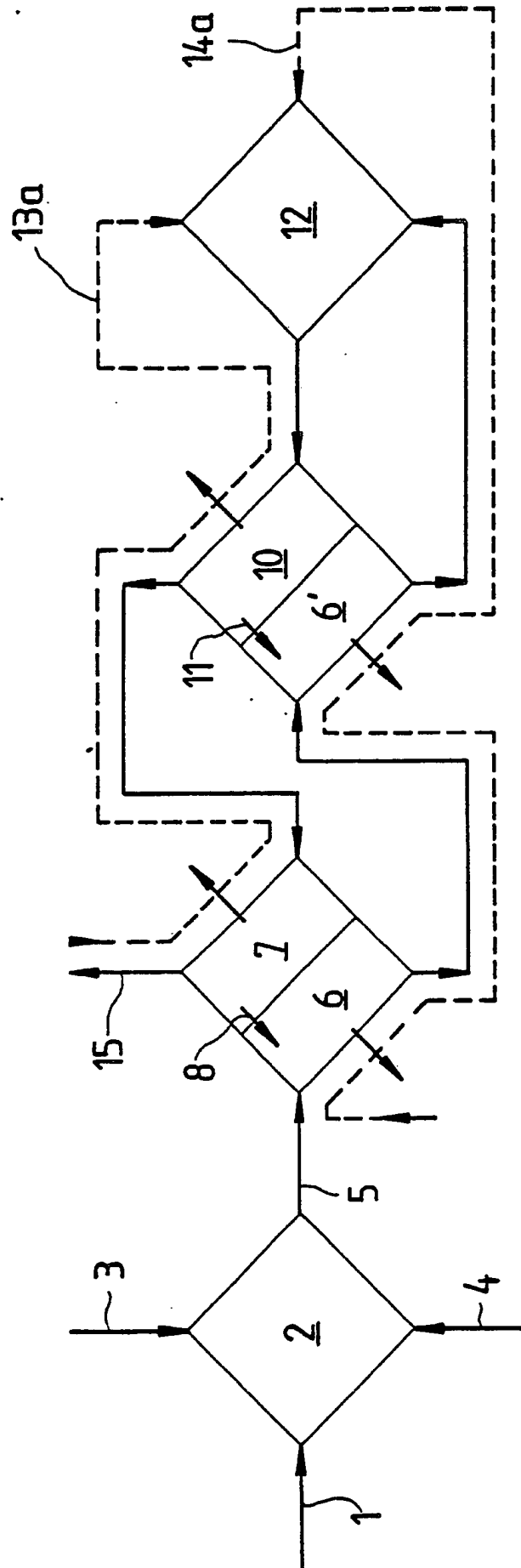


Fig.2

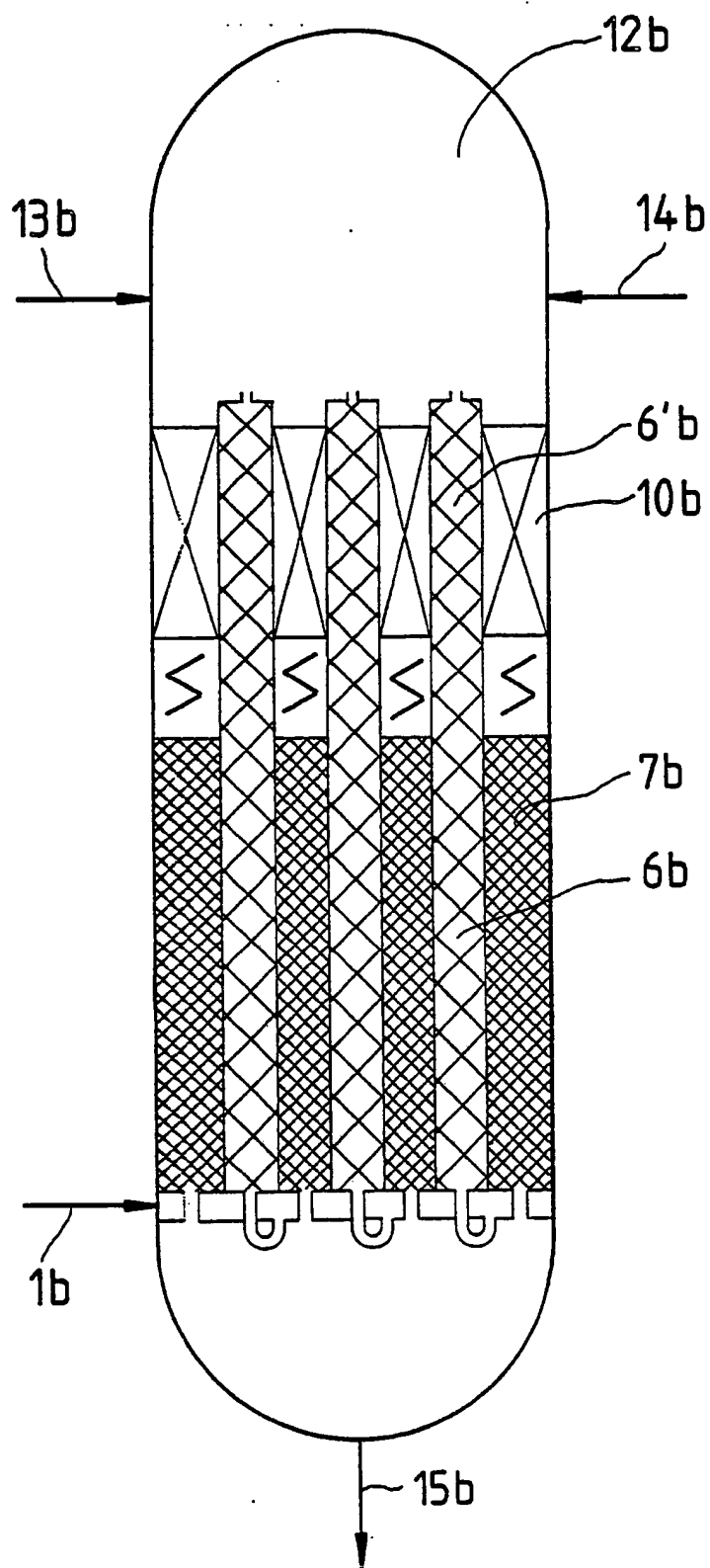


Fig.3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 8711

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
P,X	EP-A-0 271 299 (THE BRITISH PETROLEUM CO., P.L.C.) * Insgesamt *	1-5	C 01 B 3/38
A	---	5-10	
A	GB-A-2 153 382 (FLUOR CORP.) * Seite 1, Zeilen 97-123; Anspruch 1 *	1	
A,D	---	1	
	EP-A-0 242 199 (THE BRITISH PETROLEUM CO., P.L.C.) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 01 B
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-02-1989	Prüfer MINI A.E.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	